

Process for producing a layer of a superconductive material by epitaxy

Patent Number: FR2626110

Publication date: 1989-07-21

Inventor(s): RAZEGHI MANIJEH;; OMNES FRANK;; DEFOUR MARTIN;; MAUREL PHILIPPE;;

Applicant(s): THOMSON CSF (FR)

Requested Patent: FR2626110

Application Number: FR19880000541 19880119

Priority Number(s): FR19880000541 19880119

IPC Classification: C30B25/02; H01L21/205; H01L39/24

EC Classification: H01L39/24J2F2

Equivalents:

Abstract

According to the invention a thin layer of superconductive material is produced by LP-MOCVD (Low Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition = vapour phase epitaxy of organometallics at reduced pressure). Oxidation of the superconductor is carried out in step with the epitaxy by addition of an oxidising gas into the epitaxy reactor. Advantages and application: absence of reheating at high temperature and therefore possibility of producing a superconductive layer on a semiconductor. 

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 626 110

(21) N° d'enregistrement national : 88 00541

(51) Int Cl⁴ : H 01 L 39/24, 21/205; C 30 B 25/02.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 19 janvier 1988.

(71) Demandeur(s) : Société dite : THOMSON-CSF. Société
anonyme. — FR.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 29 du 21 juillet 1989.

(72) Inventeur(s) : Manijeh Razeghi, Frank Omnes, Martin
Defour, Philippe Maurel et Olivier Acher, Thomson-CSF,
S.C.P.I.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

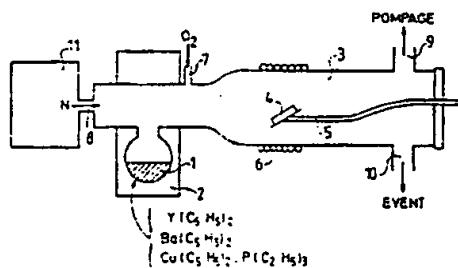
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Lardic, Thomson-CSF, S.C.P.I.

(54) Procédé de réalisation par epitaxie d'une couche d'un matériau supraconducteur.

(57) Selon l'invention une couche mince de matériau supracon-
ducteur est réalisée par LP-MOCVD (Low Pressure Metalorga-
nic Chemical Vapor Deposition = épitaxie en phase vapeur
d'organométalliques à pression réduite). L'oxydation du supra-
conducteur est réalisée au fur et à mesure de l'épitaxie par
apport d'un gaz oxydant dans le réacteur d'épitaxie.

Avantages et applications : Absence de recuit à haute tem-
pérature et donc possibilité de réalisation d'une couche supra-
conductrice sur un semi-conducteur.



FR 2 626 110 - A1

D

Les méthodes d'élaboration actuelles des couches minces de matériau supraconducteur tel que Y Ba Cu o par sputtering (pulvérisation cathode) et épitaxie par jet moléculaire (MBE ou Molecular Beam Electronic) nécessitent un dépôt préliminaire de Y, Ba, Cu suivi d'un recuit à 1000°C sous oxygène pour l'oxydation de la couche obtenue. Outre le fait que les dépôts réalisés sont fortement polycristallins, il est à noter qu'un chauffage à 1000°C sous oxygène est absolument incompatible avec toute technique de réalisation de circuits intégrés.

Une méthode de réalisation de couches minces supraconductrices monocristallines à plus basse température est donc nécessaire. La technique de LP-MOCVD permet de répondre à de telles exigences de façon à pouvoir réaliser des couches supraconductrices sur un substrat ou un dispositif semi-conducteur sans détériorer ce semi-conducteur.

L'invention concerne donc un procédé de réalisation d'une couche d'un matériau supraconducteur sur un substrat semi-conducteur, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une étape d'épitaxie en phase vapeur à pression réduite d'au moins un mélange d'organométalliques, le métal de chacun de ces organométalliques étant un constituant à épitaxier du matériau supraconducteur sur le substrat et d'un gaz oxydant apportant une espèce oxydante, chaque organométallique étant décomposé thermiquement tandis qu'un gaz porteur transfère les produits d'évaporation vers un substrat semi-conducteur porté à une température déterminée, la composition du mélange d'organométalliques et le flux du gaz oxydant étant déterminés pour que le matériau supraconducteur ait une composition lui conférant des caractéristiques supraconductrices.

Les différents objets et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement dans la description qui va suivre faite à titre d'exemple en se reportant aux figures annexées qui représentent :

Les sources gazeuses oxydantes utilisables pour les autres espèces chimiques sont selon l'invention, outre l'oxygène O_2 :

- HCl pour Cl,
- H_2S pour S
- un mélange gazeux à base de Fluor (F)
- un mélange gazeux à base de Selenium (Se)

La figure 1 représente un schéma de principe du réacteur LP-MOCVD pour l'épitaxie de couches minces supraconductrices selon l'invention.

Un creuset 1 contient un mélange de poudres organiques à base de constituants du matériau supraconducteur à obtenir. Par exemple, dans le cas d'un matériau supraconducteur $Y Ba Cu O$, on a dans le creuset un mélange des organométalliques précédemment décrits tels que $Y(C_5H_5)_2$, $Ba(C_5H_5)_2$, $Cu(C_5H_5)_2 \cdot P(C_2H_5)_3$. Ces poudres d'organométalliques sont dans des proportions adéquates pour obtenir le stoechiométrie voulue.

Le creuset 1 est placé au sein d'un four de pyrolyse 2 porté à une température de 700 à 800°C de manière à décomposer les organométalliques.

Au-dessus du creuset circule un gaz tel de l'azote (gaz vecteur) fourni par un réservoir 11 et communiquant par un accès 8 avec le réacteur. Ce gaz se charge en un composé de constituants contenus dans le mélange de poudres d'organométalliques tels que Y, Ba, Cu dans les proportions de composition du mélange de poudre. Le réacteur est à une pression, par exemple, de 1/10 d'atmosphère.

Selon l'invention, l'accès 7 permet d'injecter de l'oxygène O_2 ou un gaz à base d'un élément chimique ayant des propriétés oxydantes voisines de l'oxygène tel que du chlore (Cl), du soufre (S), du sélénium (Se), du fluor (F) et ayant la même élément électro-négativité que l'oxygène.

Le mélange de gaz ainsi injecté par l'accès 8 et porteur des constituants Y, Ba, Cu est transmis dans une

autant de fours de pyrolyse. La sortie de chaque creuset est raccordée comme cela est représenté en figure 2 à l'enceinte de réaction 3, de telle façon que le gaz porteur provenant du réservoir 11 passe au-dessus de chaque sortie de creuset 11,

5 12, 13. Des vannes 14, 15, 16 permettent de régler les débits de matériaux provenant des creusets 11, 12, 13 pour obtenir une composition déterminée du matériau supraconducteur. Selon l'exemple précédent, les creusets pourraient contenir les produits suivants :

10 - pour le creuset 11 = $Y(C_5H_5)_2$
 - pour le creuset 12 = $Cu(C_5H_5)_2 \cdot P(C_2H_5)$
 - pour le creuset 13 = $Ba(C_5H_5)_2$

Les températures des creusets pourront de ce fait être réglées indépendamment les unes des autres.

15 15 Les avantages de la technique de croissance décrite ci-dessus par rapport aux techniques actuellement existantes d'élaboration de supraconducteurs $YBaCuO$ telles que le frittage, le sputtering, la MBE sont les suivants :

20 1) On peut effectuer une croissance par monocouches atomiques.

On peut ainsi obtenir un monocristal contenant une quantité d'oxygène parfaitement contrôlée et obtenir une excellente homogénéité de composition d'alliage.

25 2) On peut remplacer facilement la source d'oxygène par d'autres types de sources gazeuses telles que H_2S , ... de manière à réaliser et tester différents alliages.

3) Grande simplicité de mise en oeuvre, flexibilité.

4) L'incorporation de l'oxygène (ou de l'élément oxydant) se fait en cours de croissance et ne nécessite pas un recuit à haute température.

35 Il est bien évident que la description qui précède n'a été fait qu'à titre d'exemple non limitatif. D'autres variantes peuvent être envisagées sans sortir du cadre de l'invention. Les valeurs numériques n'ont été fournies uniquement que pour illustrer la description. Par ailleurs, l'application de

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation d'une couche d'un matériau supraconducteur sur un substrat semi-conducteur, caractérisé en ce qu'il comporte :

5 - une étape d'épitaxie en phase vapeur à pression réduite d'au moins un mélange d'organométalliques, le métal de chacun de ces organométalliques étant un constituant à épitaxier du matériau supraconducteur sur le substrat et d'un gaz oxydant apportant une espèce oxydante, chaque organométallique étant décomposé thermiquement tandis qu'un gaz porteur transfère 10 les produits d'évaporation vers un substrat semi-conducteur porté à une température déterminée, la composition du mélange d'organométalliques et le flux du gaz oxydant étant déterminés pour que le matériau supraconducteur ait une composition lui conférant des caractéristiques supraconductrices.

15 2. Procédé de réalisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz oxydant est à base d'un élément chimique oxydant autre que l'oxygène et ayant la même électro-négativité que l'oxygène.

20 3. Procédé de réalisation selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte l'épitaxie de plusieurs organométalliques séparément, le métal de chaque organométallique étant un constituant du matériau supraconducteur à obtenir et le débit d'évaporation de chaque organométallique étant réglé de façon à obtenir des 25 caractéristiques déterminées du matériau supraconducteur.

25 4. Procédé de réalisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que pour obtenir un matériau du type $YBaCuO$, les organométalliques sont à base de :

30 $Y (C_5H_5)_2$
 $Ba (C_5H_5)_2$
 $Cu (C_5H_5)_2 \cdot P(C_2H_5)_3$

1/1

FIG.1

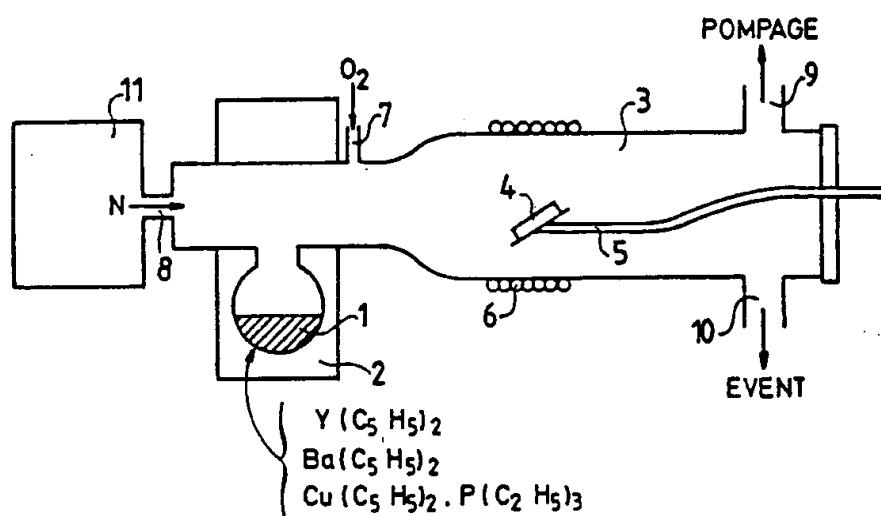


FIG.2

